N° d'ordre :
N° de série :

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et Technologie et des Sciences de la Matiere

Département Sciences de la Matière

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Spécialité : Rayonnement, Spectroscopie et Optoélectronique

Presenté par : *Litiem Halima*

Thème

Caractérisation avec Rayonnement X des Revêtements Durs Sur des Substrats en Acier

Soutenu le: 21/06/2012

Devant le jury composé de :

Mr. BOUKRAA Aomar	Pr.	Président
Melle BELAKROUM Karima	Mc(B)	Examinateur
Mr. MOHAMMEDI Lazhar	MA(A)	Examinateur
Mr. GHERIANI Rachid	Mc(A)	Rapporteur

2011-2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces ***(LRPPS)****, Université de Ouargla.*

Avant tout je remercie ***Dieu*** *, tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et les moyens de pouvoir accomplir ce modeste travail.*

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le docteur ***R. Gheriani*** *qui a assuré la direction de ce travail . Je le remercie vivement de m'avoir constamment guidé et conseillé, ainsi que ces nombreux encouragement qu'il ma prodigués m'ont permi de continuer mes travaux je veux exprimer dans cette occasion ma profonde respectueux attachement.*

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le professeur ***BOUKRAA AOMAR*** *Directeur de recherche au Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les zones Arides et sahariennes* ***(LARENZA)*** *de l'université de Ouargla.*

Je souhaite également exprimer ma gratitude au Professeur ***Mr. BOUKRAA AOMAR*** *pour ses conseils et l'aide qu'il m'apportés, et d'avoir accepter la présidence du jury de soutenance.*

Je remercie ***Melle. BELAKRoum Karima*** *, Professeur à l'Université de Ouargla pour avoir accepter d'être membre examinateur du jury.*

Je remercie aussi, ***Mr. MOHAMMEDI Lazhar,*** *Professeur à l'Université de Ouargla pour avoir accepter d'examiner ce travail et d'être membre du jury.*

Enfin, je ne voudrai pas conclure ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse pour mes parents pour m'avoir aidé et encouragé durant tout la durée de mes études, et mille merci pour ma grande famille, et notre gratitude va également à tous enseignants et à nos collègues de la promotion ***2011/2012****.*

****Litiem Halima.****

Résumé

Les couches minces des carbures des métaux de transition sont utilisées largement en raison des propriétés thermiques et mécaniques exceptionnelles . Dans ce travail nous avons étudiés l'interaction entre des couches minces de titane déposés sur des substrats en acier **42MnV7**(contenant **0.49%** masse de C) par pulvérisation cathodique. Pour activer la réaction entre les substrats et les couches minces déposées, les échantillons ont subi des recuits thermiques sous vide dans l'intervalle de températures **400-1000°C**. Les échantillons sont étudiés par diffraction des rayons x , et la microanalyse x EDS.

Après les traitements thermiques les résultats montrent la diffusion de carbone de substrats vers les couches minces déposés suivi par la formation et la croissance des carbures de titane qui donnent à la surface des échantillons des bonnes propriétés physiques et surtout mécaniques. Les résultats montrent aussi la formation des oxydes de titane **(TiO_2)** et de fer **(Fe_2O_3)** dans les échantillons, en particulier à des températures élevées en raison des conditions de traitement thermique ou la non-homogénéité des revêtements.

ملخص

تستعمل الطبقات الرقيقة لكربيدات المعادن الانتقالية بكثرة نظرا لخواصها الحرارية و الميكانيكية الجيدة .
في هدا العمل قمنا بدراسة التفاعل المتبادل بين طبقات رقيقة من التيتان وضعت على مساند من الفولاذ **42 MnV7** (تحتوي **0.49%** وزنا من الكربون) بطريقة الرش المهبطي . لتنشيط التفاعل بين المساند و الطبقات الرقيقة , خضعت العينات إلى معالجات حرارية تحت الفراغ في المجال **400-1000** °م . درسنا العينات بواسطة انعراج الأشعة السينية **DRX,** و مطيافية اصطفاء الطاقة **EDS** .
بعد المعالجات الحرارية النتائج المتحصل عليها مرفقة بانتشار الكربون من المساند إلى الطبقات الرقيقة و تشكيل كربيدات التيتان التي تحسن من الخواص الفيزيائية لسطح العينات و خاصة الميكانيكية. النتائج المتحصل عليها ظهور أكسيد التيتان **(TiO_2)** و أكسيد الحديد **(Fe_2O_3)** في العينات , و خاصة في درجات الحرارة العالية بسبب شروط المعالجة الحرارية أو عدم تجانس التكسية.

T i t r e	*Page*
Sommaire ……..	
Liste des figures ……	
Liste des tableaux ……..	
Introduction générale …….....	1
CHAPITRE-I: Généralités sur les couches minces et l'acier	
I. Couches minces……	4
I.1. Généralités sur les couches minces……..	4
I.1.1. Formation d'une couche mince……	4
I.2. Méthodes de déposition (CVD, PVD)……....	5
I.2.1. Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)……..	6
I.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)……	6
I.2.2.1. Méthodes de pulvérisation……	6
I.2.2.2. Méthodes d'évaporation……	6
II. L'acier……..	7
II.1.Introduction.....	7
II.1.1. Définition de l'acier.....	7
II.1.2. Classification de l'acier……	7
II.2. Propriétés physiques de l'acier……...	9
II.3.Traitement thermique de l'acier…….....	9
II.3.1. Introduction…….....	9
II.3.2. Traitements thermiques du durcissement…….....	10
II.3.3. Traitements thermiques d'adoucissement…….....	11
CHAPITRE-II: Généralités sur les carbures des métaux de transition	
II.1.Introduction……..	14
II.2.Définition du carbure……	14
II.3. Types de carbures des métaux de transition……..	14

II.3.1.Carbures du groupe IV……..	15
II.3.2.Carbures du groupe V……	15
II.3.3.Carbures du groupe VI……..	15
II.4. Propriétés des carbures des métaux de transition……	15
II.4.1. Dureté……..	16
II.4. 2. Propriété réfractaire……..	16
II.4.3. Contraintes résiduelles……	16
CHAPITRE-III: Diffraction des rayons X	
III. Rayonnement…….....	18
III.1. Nature des rayonnements…….....	18
1. Rayonnement électromagnétiques……..	18
2. Rayonnement corpusculaires…….....	18
III.2. Classification des rayonnements suivant leur énergie…….....	19
1. Rayonnements de grande énergie……...	19
2.Rayonnements d'énergie moyenne……	19
3. Rayonnements de faible énergie……	19
III. 3.Rayonnement X……..	20
III.3.1. Introduction……	20
III.3.2. Production des rayons X…….....	21
III.3.2.1.Tube de Coolidge……..	21
III.4. Absorption des rayons X……	22
III.5. Interaction rayonnement x avec la matière……	22
1. Considérations générales……...	22
2. Transfert D'énergie du rayonnement à la matière……...	23
III.6. Diffraction des rayons X (DRX)……	24
III.6.1. Introduction……	24
III.6.2. Principe de diffraction des rayons x et la loi de Bragg…….....	25
III.7. Applications scientifiques de rayonnement X……...	26

CHAPITRE- IV : Elaboration des échantillons et résultats expérimentaux

A. Matériaux et conditions expérimentales…….....	28
IV.1. Substrats utilisés…….....	28
IV.1.1. Introduction…….	28
IV.2. Elaboration des échantillons……..	28
IV.2.1. Préparation des substrats…….....	28
1.Polissage mécanique…….**.....**	28
2.Nettoyage chimique…….**.....**	28
3. Nettoyage ionique…….**.....**	29
IV.2.3. Déposition des couches minces……..	29
IV.3. Traitements thermiques……..	29
IV.4. Mesure de l'épaisseur de la couche mince…….....	30
B. Résultats expérimentaux……..	31
B.1. Analyse des spectres DRX des substrats 42MnV7…….	31
1) Spectre DRX des substrats 42MnV7 non revêtus**.....**	31
2) Spectre des échantillons 42MnV7/Ti non recuits……..	32
3) Spectre des échantillons 42MnV7/Ti recuit à 400°C pendant 30 min…….....	33
4) Spectre DRX des échantillons 42MnV7/Ti recuits à 700°C pendant 30 min……..	34
B.2.Analyse avec microanalyse EDS……**..**	35
1) Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à 400°C pendant 30 minutes……	35
2) Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à700°C pendant 30 minutes…….	36
3) Microanalyse des substrats 42MnV7/Ti recuits à 400°C pendant 30 minutes**...**	37
C) Discussion des résultats…….**.....**	38
Conclusion générale**.....**	40
Références bibliographiques**.....**	41

Liste des figures

Figure	*Titre*	*Page*
	CHAPITRE I : Généralités sur les couches minces et l'acier	
1	Les trois étapes du processus de revêtement	5
	CHAPITRE III: Diffraction des rayons X	
2	Production des rayons X	21
3	Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	25
	CHAPITRE IV: Elaboration des échantillons et résultats expérimentaux	
4	La trace obtenue avec le talystep	30
5	Spectre de diffraction des rayons X pour les substrats 42MnV7 non recuits	32
6	Spectre de diffraction des rayons X des échantillons 42MnV7/Ti ; non recuits	33
7	Spectre de diffraction des rayons X des échantillons 42MnV7/Ti ; recuits à 400°C pendant 30 min	34
8	Spectre de diffraction des rayons X des échantillons 42MnV7/Ti ; recuits à 700°C pendant 30 min	35
9	Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à 400°C pendant 30 minutes	36
10	Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à700°C pendant 30 minutes	37
11	Microanalyse des substrats 42MnV7/Ti ; recuits à 400°C pendant 30 minutes	38

Liste des tableaux

Figure	*Titre*	*Page*
	CHAPITRE I : Généralités sur les couches minces et l'acier	
1	Teneurs limites de divers éléments (⁒ massique)	8
2	Les propriétés physiques de l'acier	9
	Chapitre II : Généralités sur les carbures des métaux de transition	
3	Les groupes des carbures de métaux de transition	14
	CHAPITRE III: Diffraction des rayons X	
4	Ordre de grandeur de l'énergie de quelques rayonnements	20
	CHAPITRE IV: Elaboration des échantillons et résultats expérimentaux	
5	Composition chimique des substrats utilisés	28
6	Conditions de nettoyage ionique et de déposition	29
7	Paramètres de diffusion	39

Introduction générale

Les hautes technologies de fabrication ont conféré aux métaux élaborés sous forme de couches minces, au niveau de leur structure, une amélioration très importante de leurs performances. Les couches minces sont appliquées dans plusieurs domaines de la microélectronique, aux dispositifs d'écrans et d'affichage, les outils de coupes, à l'isolation thermique, aux dépôts de films pour la décoration, aux cellules solaires, à la prévention de l'oxydation et des corrosions chimiques à basses et à hautes températures.
Parmi les méthodes d'élaboration des couches minces la plus utilisé, les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur.

La méthode CVD est largement utilisée pour la production d'un revêtement, mais la haute température de la déposition limite cette méthode. La méthode PVD est distinguée par sa température basse de déposition.

Les carbures des métaux de transition sont des matériaux réfractaires et de ce fait sont largement utilisés comme revêtements dans la technologie à hautes températures ceci est du exclusivement a la particularité de leurs propriétés physico- chimiques haute stabilité thermique, bonne résistance à la corrosion. Les différentes études réalisées à ce jour montrent que les films des carbures améliorent considérablement les caractéristiques des zones superficielles des matériaux par l'augmentation de la dureté, la réduction des frottements des pièces en contact et la protection contre la corrosion.

Le carbure de titane (TiC) fait partie des matériaux utilisés principalement dans les secteurs de hautes technologies. En cet effet, ce composé présente des propriétés physiques et mécaniques remarquables, communes à la plupart des carbures des éléments des groupes IV a VI. A cause de leur bonne résistance à l'abrasion et à la corrosion il est largement utilisé pour les pièces mécaniques soumises à des contraintes extrêmes de fonctionnement.

La formation et la croissance du carbure de titane sont suivies par l'utilisation des techniques expérimentales sensibles; telles que la diffraction de rayons X (DRX) , la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'électrons Auger (AES).

Dans ce mémoire on s'intéresse à étudier l'interaction entre le rayonnement x et les échantillons. La diffraction des rayons x est fréquemment utilisé pour caractériser les échantillons notamment après les réactions matière-matière, matière-milieu d'expérience et matière-rayonnement ou après des traitements thermiques, mécaniques,…

Des revêtements durs seront déposés sur des substrats en acier afin de prolonger la durée de vie des pièces travaillants sous des conditions mécaniques et thermiques durs. Pendant la réaction entre les revêtements durs et leurs substrats lors des traitements thermiques, dans chaque combinaison substrat-couche mince il se formera des nouveaux composés indésirables qui affectent les résultats attendus. L'identification des phases formées avec les spectres de diffraction x après chaque traitement des échantillons est une bonne solution pour préciser les conditions optimales pour certaine combinaison.

Le but de notre travail est de contrôler la réaction entre les couches minces déposées et les substrats d'acier avec les spectres des échantillons analysés obtenus avec la diffraction de rayonnement x.

Dans notre travail, nous avons élaboré des revêtements de carbures de titane sur des substrats d'acier riche en carbone de type 42MnV7. nous avons déposé par la méthode de pulvérisation cathodique RF une couche mince de titane pur sur l'acier. Après, ce système (revêtement-substrat) est soumet aux traitements thermiques sous vide dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C.

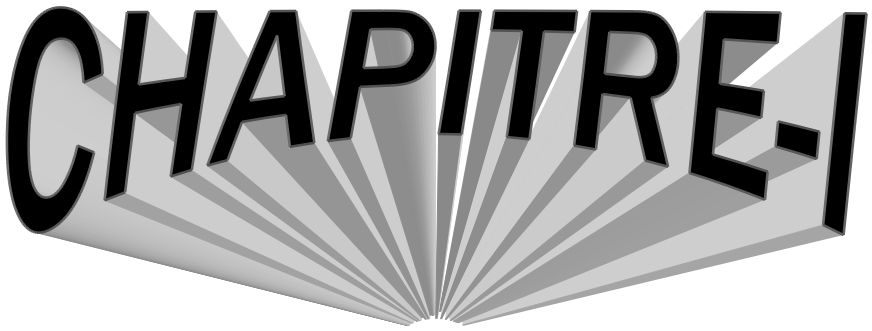
Ce travail est présenté en quatre chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion à la fin du mémoire.

Le premier chapitre présente des généralités sur les couches minces et l'acier.

Le deuxième chapitre, présente des généralités sur les carbures des métaux de transition.

Le troisième chapitre, présente la diffraction des rayons X.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons exposé les différentes étapes d'élaboration des échantillons ainsi que les résultats expérimentaux obtenues et la discussion.



Les couches minces et l'acier

Généralités sur les couches minces et l'acier

I. COUCHES MINCES

I.1. GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES

Une grand variété de matériaux (métal, Céramique, polymère, ...) sont utilisés pour produire des couches superficielles, appelées plus généralement « couches minces ».les techniques d'élaboration de ces couches sont diverses ; on cite [**1**], [**2**]:

-Pulvérisation cathodique

-projection thermique

-Electrochimique

-CVD (Chemical Vapor Deposition)

-PVD (Physical Vapor Deposition)

Les applications des couches minces sont multiples telles que : résistance aux corrosions à haute température, cellules solaires, isolation thermique, optique, etc.

Nous allons présenter dans la suite les étapes de formation d'une couche mince et quelques techniques de dépôt.

I.1.1. Formation d'une couche mince

Généralement, il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince:

Etape n°1: Création de l'espace à déposer, il y a trois façons de mettre un matériau en phase vapeur: l'évaporation, la pulvérisation et les gaz de vapeurs chimiques.

Etape n°2: Transfert de l'espace à déposer, le transport de l'espèce en phase vapeur de la source vers le substrat peut se dérouler sous collisions entre atomes et molécules.

Etape n°3: Croissance de la couche sur le substrat, cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance.

Ces trois étapes sont résumées dans la figure 1.

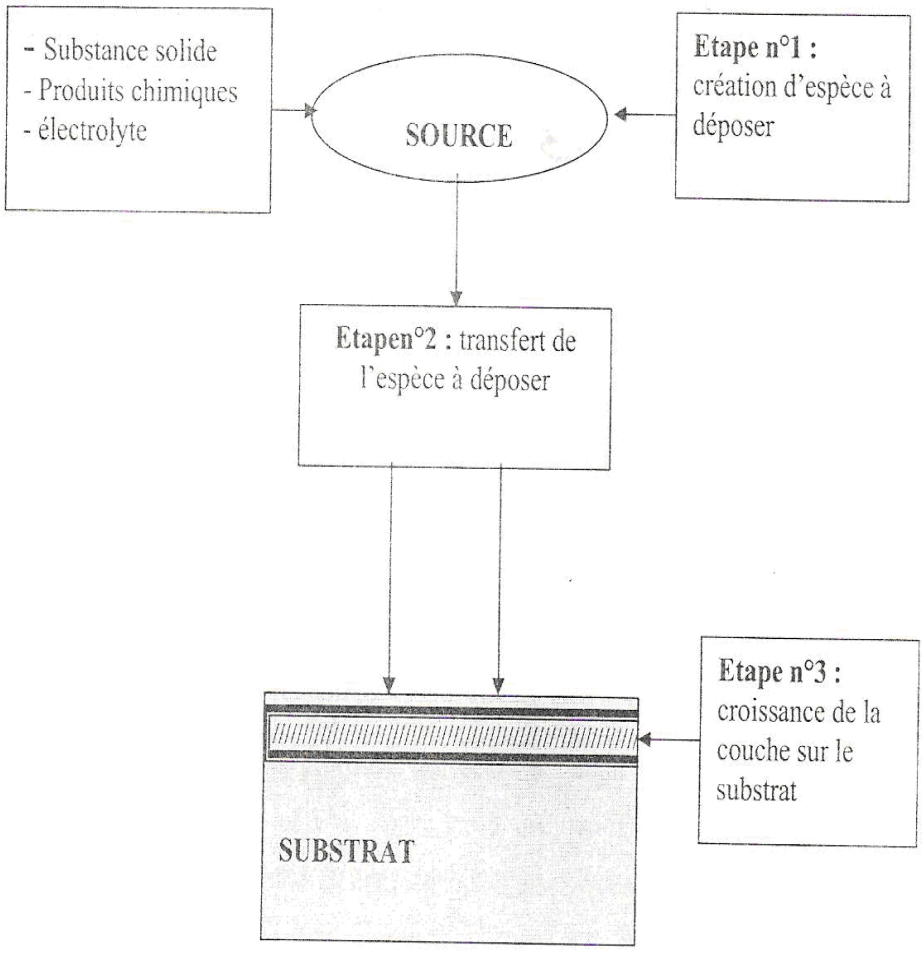


Figure 1: les trois étapes du processus de revêtement

I.2. Méthodes de déposition (CVD, PVD)

Dans ce revêtements déposés industriellement peuvent se décomposer en 2 familles distincts: les revêtements déposés par voie physique (Physical Vapor Deposition PVD) et les revêtements déposés par voie chimique (Chemical Vapor Deposition CVD).

I.2.1.Les dépôts chimique en phase vapeur (CVD)

Les dépôts chimiques en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) sont des méthodes qui permettent de former des couches minces solides non volatiles sur un substrat, par des réactions chimiques avec des gaz. Les gaz sont introduits dans un réacteur, ils se décomposent et réagissent à une température pour former le film voulu.

I.2.2. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition) peuvent être obtenus par des méthodes de pulvérisation ou par des méthodes d'évaporation.

I.2.2.1. Méthodes de pulvérisation

Dans la déposition de ce type, on considère une cible constituée du matériau à déposer, que l'on bombarde par un flux d'ions inertes (Argon, Hélium,…) dans une chambre à vide [**3-6**]. Les particules de matériau ainsi extraites sont alors éjectées et déposées sur le substrat.

Cette méthode permet des dépôts à basses températures (inférieures à 150°C) de films métalliques fins comme l'aluminium, le titane, le chrome,….

I.2.2.2. Méthodes d'évaporation

Ce type déposition fait appel au chauffage local d'une cible constituée du matériau à évaporer à une température suffisante pour obtenir une vapeur. La vapeur se condense sur le substrat. Le chauffage du matériau à évaporer s'effectue en faisant traverser un courant électrique à travers un filament constitué par le dit matériau.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait que les impuretés contenues dans le filament source sont aussi émises et contaminent ainsi le substrat.

II. L'acier

II.1.Introduction

L'acier joue un rôle très important dans la vie quotidienne des hommes. Il est utilisé dans plusieurs domaines. Il est à l'origine de toutes révolutions scientifiques et industrielles grâce à leurs propriétés. [**7**]

II.1.1. Définition de l'acier

Le mot acier à l'origine désignait les alliages de fer contenant 0,10٪ à 1,70٪ de carbone, forgeables, susceptibles de durcir par trempe. Les atomes de Carbone plus volumineux (de rayon 0,077nm) que les interstices existant entre les atomes de fer. Ils ont causé une distorsion du réseau de fer, c'est à cette distorsion, entre autres, qu'est attribuée la dureté de l'acier [**8**]. Lorsque le carbone forme avec le fer une solution solide la dureté de l'acier augmente [**9**].

Ultérieurement, l'acier a été généralisé aux variétés très pauvres en carbone **[10]**.

II.1.2. Classification de l'acier

Les aciers ont plusieurs classifications sur la base de la composition chimique, le procédé d'élaboration et le mode d'emploi.

- Sur la base de la composition chimique on a désigné de deux classe suivant:
    - ***Aciers non alliés***: Dont les teneurs limites des divers éléments sont inférieures à celle du tableau (1.1), on distingue trois catégories sont:
        - ✓ Aciers au carbone d'usage courant.
        - ✓ Aciers au carbone spéciaux pour traitement thermique.
        - ✓ Aciers fins spéciaux.
    - ***Aciers alliés***: Dont les teneurs limites des divers éléments sont supérieures ou égales à celles du tableau (1.1), [**13**] on distingue trois types catégories sont:

- ✓ Aciers d'usage courant.
- ✓ Aciers faiblement alliés.
- ✓ Aciers frottement alliés.

Tableau 1 : *teneurs limites de divers éléments (⁒massique).*

⁒ lim	⁒ lim	⁒ lim	⁒ lim
Al 0.10	Cu 0.40	Pb 0.40	V 0.10
B 0.0008	Mn 1.65	Se 0.10	W 0.10
Bi 0.10	Mo 0.08	Si 0.50	Zr 0.05
Co 0.10	Ni 0.30	Te 0.10	Autres sauf N,C,S,P 0.05
Cr 0.30	Nb 0.06	Ti 0.05	

- Sur la base du mode d'emploi ,on a désigné de les types suivant:

  - ***Les aciers de construction***: Ils sont utilisés pour la construction, pour lesquels les qualités désirées sont la résistance aux efforts continus et aux chocs, aux efforts alternés et à l'usure.
  - ***Les aciers à propriétés physiques et chimiques spéciales:*** Ils contiennent les aciers inoxydables, les aciers à propriétés magnétiques spéciales, les aciers à propriétés de dilatation.
  - ***Les aciers à outils***: Ils ont utilisés pour les fabrications d'instruments. Leurs qualités intrinsèques sont la dureté et la résistance aux efforts statiques, la résistance aux déformations par choc et la résistance à l'usure. On distingue quatre classes selon le mode de travail de l'outil:

    - ✓ Aciers à outils alliés au carbone;
    - ✓ Aciers à outils alliés pour travail à chaud;
    - ✓ Aciers à outils alliés pour travail à froid;
    - ✓ Aciers rapides; [**8**]

II.2.Les propriétés physiques de l'acier

D'après la teneur en carbone, l'acier est classé comme suit : Acier extra doux (C< 0.15 ٪),acier doux (0.15٪< C < 0.20٪) ,acier mi- doux (0.20٪ < C < 0.30 ٪), acier mi- dur (0.30٪<C<0.40٪), acier dur (0.40٪ < C <0.50٪),acier très dur (0.50٪ < C < 0.60٪) et acier extra dur (0.60٪ < C< 0.80 ٪).

On résume les propriétés physiques de l'acier dans le tableau suivant:

Tableau 2: *les propriétés physiques de l'acier*

Les propriétés physiques	Les relations
La chaleur spécifique moyenne des aciers doux	Cm=0.11134+0.00455 (Formule de Levin et Schottky)
Le poids spécifique (g/cm^3)	D=7.876-0.03 (formule de Grmlich)
Le coefficient thermique de dilatation linéaire (20-45°C)	C=0.1٪ coefficient=$13.86.10^{-6}$ C=0.75٪ coefficient=$13.55.10^{-6}$ (Maurer et S chmidt)
La conductibilité thermique (l'ambiante→300°C) (cal/cm. S. °c)	C=0.1٪ K=0.125(acier recuit) C=0.3٪ K=0.115(acier recuit) D'après Jakob)
La résistivité linéaire ($\mu\ \Omega\ cm^2/cm$)	C=0 ٪ Rt=11 C=1.7٪ Rt=17
L'aimantation (Gauss)	De l'ordre 10000.
Le champ coercitif (Oersted ts)	De l'ordre 4 à 5.

II.3.Traitement thermique de l'acier

II.3.1. Introduction

L'acier se soumet à l'action des traitements thermiques pour lui conférer des propriétés particulières. Ces propriétés sont adaptées soit à la mise en œuvre ou à l'utilisation de l'acier qui est réalisées respectivement, par un traitement d'adoucissement ou par un traitement de durcissement de l'acier.

II.3.2.Les traitements thermiques du durcissement

Les traitements thermiques du durcissement de l'acier comprendront:

- ✓ une austénitisation pour transformer le fer à l'état austénitique et mettre en solution solide le carbone et les éléments d'alliages [**11**].
- ✓ une trempe pour ramener l'acier à l'état hors d'équilibre à température ambiante.
- ✓ un revenu pour le retour vers l'état d'équilibre.

❖ ***L'austénisation:*** comporte deux opérations:

Le chauffage jusqu'à une température choisie dite d'austénitisation, pendant tout le chauffage, il existe un gradient de température entre la surface et le cœur [**12**] et le maintien à température d'austénitisation qui est le temps pendant lequel la température est conservée constante et égale à la température d'austénitisation.

La température d'austénitisation est Ac_3+25 à 50°C pour les aciers hypereutectoides [**13]**, Ac_1+50°C pour les aciers hypereutectoides [**13**].

❖ ***La trempe***: c'est l'opération qui consiste à refroidir l'acier plus rapidement dès le début de la température d'austénitisation jusqu'à la température ambiante. Par l'immersion dans un milieu qui extrait la chaleur (liquide, gaz…), qui permet la transformation de l'austénite en martensite et certaine proportion de bainite, le résultat est une augmentation considérable de la dureté qui ne va pas sans une fragilisation [**14**].

On distingue deux types de trempe : la trempe classique an isotherme et la trempe étagée. Le but de cette trempe est de diminuer les contraintes thermiques par la diminution de gradient thermique et limiter les transformations apparues en dehors de la trempe.

❖ ***Le revenu :*** est un traitement thermique subcritique pratiqué la trempe, il comprend:

- ✓ un réchauffement à la température du revenu T_r □ T
- ✓ un maintien de durée t_r
- ✓ un refroidissement selon une loi programmée ou non.

Le revenu peut provoquer la transformation de l'austénite résiduelle en bénite ou en martensite secondaire et permet la précipitation de carbures donc au durcissement secondaire. On distingue trois types de revenu:

- ***Le revenu de détente*** qui est réalisé à une température entre 100 et 200°C, il provoque une diminution des contraintes existant dans la maille martensitique, et conserve les caractéristiques de résistance.
- ***Le revenu banal (habituel)*** est réalisé à une température variante entre 500 et 650°C, il provoque une forte baisse des caractéristiques de résistance de l'acier, mais aussi un relèvement des caractéristiques de ductilité.
- ***Le revenu d'adoucissement maximal*** est réalisé à une température voisine de Ac_1; il provoque la coalescence maximale des carbures donc il engendre un adoucissement, les caractéristiques de résistance sont basses et les caractéristiques de ductilité sont élevées [**15**].

II.3.3. Traitements thermiques d'adoucissement

Généralement un acier adouci, c'est un acier ayant une matrice ferrique dans laquelle se dispersent des carbures, exemple des contraintes que possible. Les traitements thermiques qui permettent de parvenir à cet état structural sont:

- ✓ le recuit qui permet la transformation totale ou partielle dans des conditions convenables.
- ✓ Les traitements d'adoucissement ou dits banals: qu'ils engendrent seulement une évolution de carbures précipités.

- ***Recuit:*** il comporte un chauffage jusqu'à une température dite de recuit [**16]** et un maintien isotherme à cette température suivi par refroidissement lent réalisé dans des conditions ou' le métal est à un état proche de l'équilibre stable. Après retour à la température ambiante, l'austénisation peut être totale ou partielle suivant les propriétés demandées. Il diminue la résistance d'un acier mais accroît considérablement sa ductilité [**14**]. On distingue les types suivants:
- ***Recuit banal:*** qui a pour objet de conférer à l'acier une structure ferritoperlitique (pour les acier hypo) ou perlitique (pour l'acier hyper) avec des carbures dispersés, et cet acier comporte une austénitisation à une température supérieure à Ac_3 (pour l'acier hypo) ou à Ac_1 (pour l'acier hyper) et un refroidissement lent dans un four interrompu par exposition de l'acier.
- ***Recuit pour usinage:*** qui confère à l'acier des propriétés pour faciliter mieux son usinage; qui conduit l'acier à une température: Ac_3+ 50 à 100°C pour les aciers hypereutectoides [**17**] ou Ac_1+75 à 100°C pour l'acier hypereutectoide suivi par un refroidissement rapide et un maintien isotherme à une température choisie.

- ***Recuit pour formage à froid:*** a pour objet de rendre la dureté de l'acier plus afin de faciliter sa mise en forme, qui consiste en un chauffage légèrement supérieure à Ac_1, puis un refroidissement et un maintien prolongé à une température inférieure à Ac_1, qui peut être suivi par plusieurs réchauffements à une température légèrement supérieure à Ac_1.
- ***Adoucissement banal:*** pour abaisser la dureté de l'acier sans souhaiter lui conférer une structure déterminée, il suffit de subir à ce métal un simple chauffage à une température inférieure à Ac_1.

Carbure des métaux de transition

Généralités sur les carbures des métaux de transition

II.1.Introduction

Dans les dernières décennies, le carbone et le titane de métaux de transition sont largement utilisés dans l'industrie et font l'objet de nombreuses investigations [**18**] à cause de leurs propriétés physico-chimique distinguées [**19**].plusieurs méthodes sont employées pour préparer les carbures, elles sont basées sur une réaction directe des éléments ou une réaction indirecte consistant en la diffusion de carbone, en suite leur liaison avec le métal.

II.2.Définition du carbure

Les carbures sont des combinaisons de carbone avec un autre élément ou plus, du système périodique, qui peut appartenir aux groupes IA, IIA, IIIA et peut être aussi un métal de transition du groupe IVA, VA, VIA [**8**]. Les carbures sont généralement covalents, très durs et réfractaires.

II.3. Les types de carbures des métaux de transition

Les carbures des métaux de transition sont groupés selon l'ordre de métal de transition dans le système périodique, ou' cet élément varie sa structure lorsque l'atome de carbone s'insère dans le réseau [8]. On consacre notre étude sur les groupes résumés dans le tableau 3 :

***Tableau 3** : les groupes des carbures de métaux de transition.*

Groupe IV	Groupe V	Groupe VI
TiC	V_2C, VC	$Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2
ZrC	Nb_2C, NbC	Mo_2C, Mo_3C_2, MoC_{1-x}
HfC	Ta_2C, TaC	W_2C, W_3C_2, WC

II.3.1.Les carbures du groupe IV

Ce groupe contient les carbures de titane, zirconium et hafnium, Ils utilisés comme revêtement d'outils de coupe pour améliorer leurs propriétés superficielles. [**8**]

Les carbures de TiC déposé par CVD ou PVD sont plus étudiés. Leur application comme revêtement déposé par CVD est en 1950**[20]**, mais il n'a été appliqué dans le domaine de protection contre l'usure qu'en 1960[**21-22**]

II.3.2.Les carbures du groupe V

Ce groupe contient des mono carbures de vanadium, niobium et tantale et des composés stœchiométriques TaC, VC et NbC, Ce groupe admet des propriétés similaires à celles du groupe IV, les carbures VC, NbC, et TaC utilisés comme revêtement protectives contre l'usure sont moins étudiés.

Cependant les films de NbC sont plus étudiés à cause de leurs hautes températures de transition. [**23**]

II.3.3.Les carbures du groupe VI

Ce groupe comprend les carbures suivants : carbures de tungstène, de molybdène et de chrome qui ont des structures simples et complexes. Ces carbures sont appelés composés réfractaires.

II.4. Les propriétés des carbures des métaux de transition

Les carbures de métaux de transition sont caractérisés par un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une bonne conductibilité thermique et électrique, en même temps ils sont fragiles et s'oxydent facilement.

II.4.1. La dureté

Généralement, les métaux les plus durs ont une énergie de cohésion élevée, une courte longueur de liaison et une forte liaison de valence. Les carbures des métaux de transition ayant des liaisons de type ionique, métallique et covalent. La liaison ionique et métallique réduit la dureté intrinsèque du cristal. [**24**]

II.4. 2. La propriété réfractaire

Les carbures des métaux de transition des groupes IV et VIII sont caractérisés par la réfractaire, c'est-à-dire ont un haut point de fusion qui est supérieure à 2000 °C. La propriété réfractaire des métaux dépend de configuration électronique des atomes de ces matériaux. [**19**]

II.4.3. Les contraintes résiduelles

Tous les films élaborés par la méthode PVD présentent des contraintes internes, ces contraintes dites résiduelles de traction ou de compression, elles sont reliées aux déformations élastiques irréversibles qui subsistent même en absence de la sollicitation externe. Elles sont dues à l'élaboration du dépôt lui même, elles sont parfois élevées et atteignent la limite de rupture du matériau. [**25**]

Diffraction des rayons X

Diffraction des rayons x

III. Le rayonnement

III.1. Nature des rayonnements

On peut distinguer deux types de rayonnements, suivant leur nature: rayonnements électromagnétiques et rayonnement corpusculaires. [**26**]

1. Rayonnement électromagnétiques

Ils sont constitués par un champ électromagnétique sinusoïdal de fréquence ν ou de longueur d'onde λ, se propageant dans le vide à la vitesse c, vitesse de la lumière.

L'énergie du rayonnement est quantifiée et son transport a lieu sous forme de photons, raison pour laquelle ce rayonnement est également appelé rayonnement photonique, chaque photon transporte une énergie E donnée par la relation:

$E = h\nu$ (1.1)

Ou' h est la constante de planck.

Exemples de rayonnements électromagnétiques: lumière, rayons x.

2. Rayonnement corpusculaires

Ils sont constitués par des corpuscules de masse m animés d'une vitesse v, ayant donc une énergie cinétique.

$E_c = 1/2\ mv^2$

Louis de Broglie en 1924 a montré qu'à tout corpuscule en mouvement correspondant une onde associée, de longueur d'onde λ, suivant la relation:

$\lambda = h/mv$ (1.2)

Exemples de rayonnements corpusculaires: électrons, neutrons.

Pour les deux types de rayonnements, il apparaît donc une dualité

Onde - corpuscule qui explique les similitudes observées dans l'interaction de ces rayonnements avec la matière.

Certaines interactions s'interprètent à partir de l'aspect corpusculaire (exemple: ionisation); d'autres s'expliquent en tenant compte de l'aspect ondulatoire (exemple: diffusion).

III.2. Classification des rayonnements suivant leur énergie

L'ensemble des rayonnements peut être divisé arbitrairement en trois gammes, suivant énergie et leur mode d'interaction avec la matière. L'énergie variant de façon continue d'une extrémité à l'autre de la gamme totale. Cette division n'a évidemment pas de signification absolue.

1. Les rayonnements de grande énergie

Les rayonnements de grande énergie, avec une limite inférieure de l'ordre du MeV, agissent au niveau du noyau atomique en provoquant leur désintégration de la fission. Le domaine de la physique nucléaire.

2. Les rayonnements d'énergie moyenne

Les rayonnements l'énergie moyenne est ceux qui agissent jusqu'au niveau des couches électroniques profondes; les plus proches du noyau. L'interaction est donc en général assez peu sensible aux liaisons chimiques entre atomes, au moins dans le cas des éléments moyens et lourds, dont les couches de valence sont loin du noyau. La limite inférieure de dans ce domaine est de l'ordre de la dizaine d'électron-volts. Pour les rayonnements électromagnétiques, c'est le domaine des rayons x.

3. Les rayonnements de faible énergie

Les rayonnements de faible énergie agissent sur les couches électroniques externes ou sur les liaisons entre les atomes. Ils apportent donc des informations sur l'état chimique de la matière.

Cette classification schématique est basée sur la localisation de l'interaction rayonnement-matière à l'échelle atomique: noyau, couches électroniques profondes, couches électroniques de valence. Le tableau 3.1situe les différents rayonnements dans cette classification:

Tableau 4: *Ordre de grandeur de l'énergie de quelques rayonnements*

Energie eV	Rayons électromagnétiques	Rayons corpusculaires	Classification
10^8 10^7 10^6	γ	Electrons	Grande énergie
10^5 10^4 10^3	Rayons X		Moyenne énergie
10^2 10^1 1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7}	U.V Lumière visible I.R Ondes Hertziennes	Neutrons thermiques	Faible énergie

III.3. Rayonnement X

III.3.1. Introduction

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 pico mètres et 10 nanomètres. L'énergie de ces photons va de quelques eV, à plusieurs dizaines de MeV.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique ; il les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue.

III.3.2. Production des rayons X

III.3.2.1.Tube de Coolidge

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques :

- par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Casting.
- Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire).

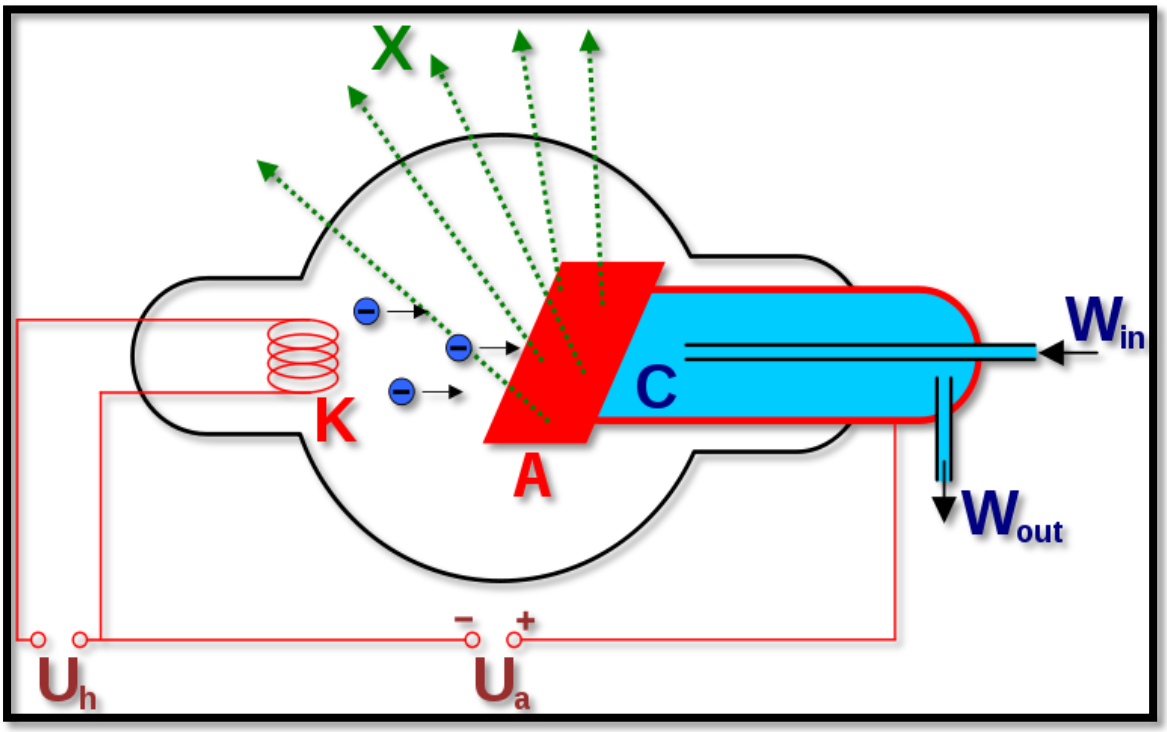


Figure 2: *production des rayons X.*

III.4. Absorption des rayons X

Un photon incident qui ionise un atome perd toute son énergie; c'est un phénomène d'absorption par tout ou rien: les photons X transmis, ayant échappé à l'interaction photoélectrique, auront l'énergie E du rayonnement incident. Le traitement mathématique de l'absorption s'en trouve simplifié:

On peut définir et mesurer facilement un coefficient d'absorption des rayons X. La variation différentielle de l'intensité est proportionnelle à la masse *dp* de matière traversée par unité de surface:

$dI/I_0 = - \mu dp$

Il en résulte une loi exponentielle:

$$I = I_0 \exp [-\mu p] = I_0 \exp [-\mu \rho x]$$

Ou' μ est le coefficient d'absorption massique, $\mu \rho$ le coefficient d'absorption linéaire, ρ la masse volumique du matériau traversé. [**26**]

III.5. Interaction rayonnement X avec la matière

1. Considérations générales

Considérons un rayonnement incident d'intensité I_0, d'énergie E_0 (longueur d'onde λ_0); la définition de son vecteur d'onde $\overrightarrow{K_0}$ permet d'indiquer simultanément la direction de propagation (direction du vecteur) et la longueur d'onde, donc l'énergie (module du vecteur $K_0 = 1/\lambda_0$). L'interaction avec la matière peut être considérée sous ses deux aspects complémentaires : modification du rayonnement sous l'action de la matière et modification de la matière sous l'action du rayonnement. [**26**]

a) Modification du rayonnement

En analysant le rayonnement après traversée d'une certaine épaisseur de matière (méthodes de mesure), on constate des modifications qui peuvent porter sur son intensité, son énergie et sa direction (ces deux dernières grandeurs étant définies par son vecteur d'onde).

- ***Diminution de l'intensité***

L'intensité I transmise dans la direction incidente $\vec{K_0}$ est inférieure à l'intensité incidente I_0 ; globalement il y a absorption du rayonnement.

- ***Changement du vecteur d'onde en module***

L'énergie E des photons ou particules à la sortie est inférieure ou égale à l'énergie incidente E_0 (donc leur longueur d'onde $\lambda \geq \lambda_0$; leur vecteur d'onde $K \leq K_0$).

Une partie des photons ou particules ont perdu de leur énergie, E étant répartie suivant un spectre. La perte d'énergie peut même être totale, toute l'énergie initiale E_0 étant dissipée en une ou plusieurs interactions successives.

- ***Changement du vecteur d'onde en direction***

Une partie du rayonnement change de direction : il y a diffusion.

b) Modification de la matière

L'énergie perdue par le rayonnement est intégralement transférée aux atomes de matière sous différentes formes: énergie potentielle, énergie cinétique, énergie de vibration thermique ; une partie de cette énergie pourra être réémise sous forme de rayonnements ou de chaleur.

2. Transfert D'énergie du rayonnement à la matière

Par analogie avec la mécanique classique et en considérant l'aspect corpusculaire rayonnements, on peut distinguer schématiquement deux types d'interactions.

a) Interaction élastique

L'interaction élastique a lieu entre le rayonnement incident et un atome dans son ensemble. La structure interne, donc l'énergie interne de l'atome ne sont pas modifiées en première approximation ; le transfert relatif d'énergie $\Delta E/E_0 = (E_0 - E)/E_0$ sera nul ou très faible, donc $\lambda \approx \lambda_0$ et $K \approx K_0$. Le rayonnement ayant subi ce type d'interaction pourra conserver sa cohérence ; on parle de diffusion cohérente ou élastique ; cette diffusion pourra donner lieu à des phénomènes d'interférence. Dans le cas particulier de la matière cristallisée à condition que la longueur d'onde soit inférieure aux paramètres du réseau, on pourra observer une diffusion intense dans des directions discrètes ; c'est la diffraction, phénomène d'importance fondamentale pour étudier la structure de la matière cristallisée.

b) Interaction inélastique

L'interaction inélastique a lieu avec un ou plusieurs électrons de l'atome. Elle modifie la structure interne, donc l'énergie interne de l'atome. Le transfert relatif d'énergie $\Delta E/E_0$ sera important. Le rayonnement diffusé ne sera plus cohérent et ne pourra pas donner lieu à des phénomènes d'interférence ; on parle de diffusion incohérente ou inélastique.

c) Section efficace d'interaction

Pour l'étude de l'interaction rayonnement – matière, la notion de ‹‹ section efficace d'interaction ›› sera très utile. Considérons une particule de matière de rayon d'action r_0, présentant donc une section $s = \pi r_0^2$ dans la direction du rayonnement ; en général chaque rayon passant à l'intérieure de la section s ne produite pas une interaction donnée. Pour un mode d'interaction rayonnement – matière donnée on peut définir une section δ équivalente telle que tout rayon passant par cette section subisse cette interaction ; δ est appelé section efficace de l'interaction.

III.6. La diffraction des rayons X (DRX)

III.6.1. Introduction

Dans la technique de la diffraction des rayons X, on tentera d'identifier les éléments qui nous sont inconnus et nous déterminerons également les indices de Miller et les phases les plus probables [**27**].

III.6.2. Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Bragg

Quand un faisceau de rayon x de longueur d'onde λ , frappe sous un angle θ , la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl) dont l'inter distance dit d_{hkl} , figure 3.2:

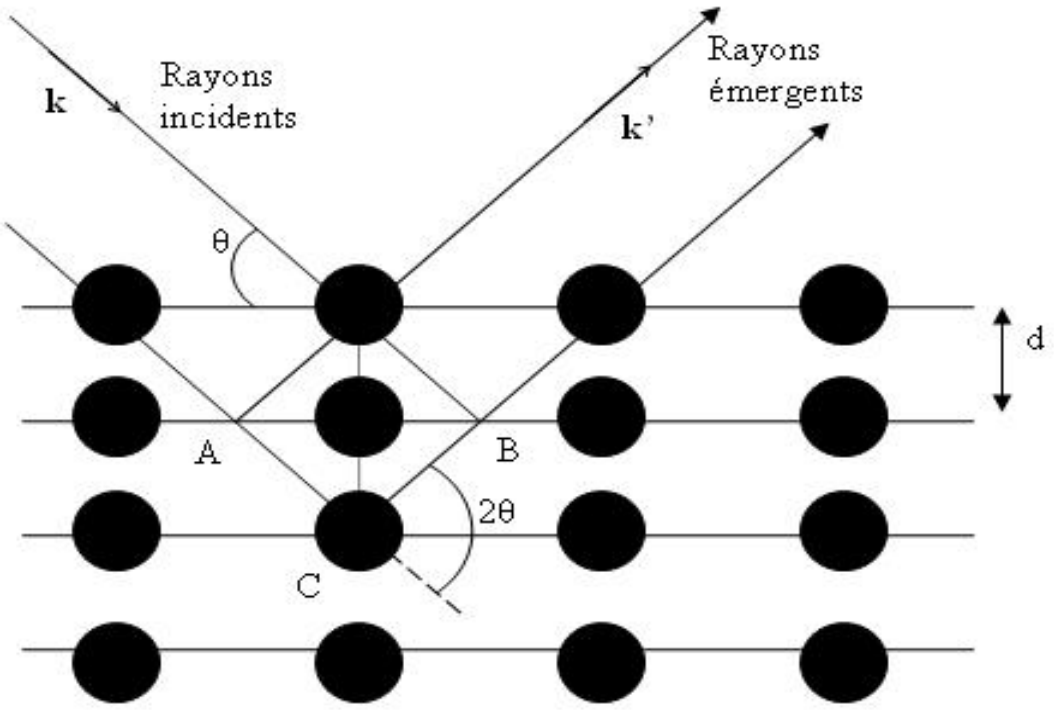


Figure 3 : *Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance*

La diffraction de faisceau des rayons x se réalisé si l'interaction des rayons x avec les atomes des plans (hkl) satisfait la loi de Bragg : [**28**]

$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

λ : la longueur d'onde rayonnement incident.

θ : Angle de Bragg.

n : ordre de la diffraction.

III.7. Applications scientifiques de rayonnement X

La diffraction des rayons *X* sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau en conditions d'utilisation (température, etc.).

- ✓ Contraintes résiduelles
- ✓ Textures
- ✓ Incidence rasante utilisée dans l'étude des couches minces

La diffraction *X* sous incidence rasante permet de déterminer la cristallographie superficielle sur 20 à quelques centaines de nanomètres. Contrairement au montage classique, l'angle d'incidence entre le rayonnement X et le plan de l'échantillon est constant et faible (0,1 à 3°) ce qui permet de limiter la pénétration des rayons X. Il est ainsi possible d'analyser implantation d'ions. [**29**]

CHAPITRE-IV

Résultats expérimentaux

Elaboration des échantillons et résultats expérimentaux

A. Matériaux et conditions expérimentales

IV.1. Les substrats utilisés

IV.1.1. Introduction

Les substrats utilisés sont des disques en acier 42MnV7, dont leur composition chimique est donnée dans le tableau 5 suivant:

Tableau 5: *Composition chimique des substrats utilisés*

Nuance	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%V
42MnV7	0.49	0.15-0.35	0.6-0.90	0.035	0.035	0.07-0.12

En utilisant comme revêtement le titane de haute pureté (99.99٪) qui est un métal de transition dur.

IV.2. Elaboration des échantillons

IV.2.1. Préparation des substrats

1. Le polissage mécanique

Après le tronçonnage des petits échantillons en forme de disque de 10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, on a effectue un polissage mécanique primaire à l'aide d'une polisseuse avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de Si (SiC) de grades 100, 400, 600, 800, 1000 successivement. Puis un polissage de finition avec l'alumine (Al_2O_3) à différentes étapes 3h, 12h, 24h ; 48h, qui permettent l'élimination des fines traces du polissage primaire, cette opération permettent l'obtention d'une surface lisse.

2. Le nettoyage chimique

Afin d'éliminer les traces de polissage mécanique, on a effectué un nettoyage chimique suivant les étapes suivantes :

- Un rinçage dans l'eau courante puis dans l'eau distillée.
- Un dégraissage avec le trichloréthylène (C_2HCl_3) dans un bain ultrason pendant 10 minutes afin d'enlever les traces probables des graisses.
- Un dégraissage ultrason dans l'acétone pendant 10 minutes.
- Un nettoyage au méthanol dans l'ultrason pendant 10min.

3. Le nettoyage ionique

Le nettoyage ionique par bombardement ionique d'Ar+ dans l'enceinte de déposition juste avant la déposition a été effectué dans le bute d'enlever les traces des opérations précédentes ainsi que les couches de contamination accumuler avant le dépôt.

IV.2.3. Déposition des couches minces

Avec la méthode de pulvérisation cathodique sous une pression résiduel $7x10^{-6}$ mbar on a déposé des couches minces de titane de pureté 99.99% sur les substrats préparées. Le tableau 6 présente les conditions de nettoyage ionique et de déposition.

Tableau 6: *Conditions de nettoyage ionique et de déposition.*

Opération	Temps (min)	Intensité (A)	Tension (V)	Pression (Torr) 1 atm = $1.01325x10^5$pa	Température de substrat (°C)
Décapage Nettoyage chimique	4	1	289	$2.2x10^{-3}$	25
Déposition	30	0.5	291	$2.2x10^{-3}$	200

Le rôle de la température des substrats pendant l'opération de la déposition est l'amélioration de l'adhérence entre les substrats et les couches minces et l'obtention d'une couche homogène.

IV.3. Traitements thermiques

Les traitements thermiques des échantillons dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C pendant 30 minutes ont été effectués pour activer la réaction entre les couches minces et les substrats par la facilité de la mobilité des atomes vers et à partir les couches minces déposées. Nous avons effectué les mêmes traitements thermiques pour les substrats non revêtus pour pouvoir faire la comparaison. Les traitements sont réalisés dans un tube en quartz sous vide de l'ordre de 10^{-5}mbar pour minimiser l'oxydation.

IV.4. Mesure de l'épaisseur de la couche mince

Deux méthodes de mesure de l'épaisseur ; méthode de mesure d'épaisseur hors enceinte telle que les méthodes optiques, électroniques, gravimétriques, mécaniques et les méthodes utilisant un rayonnement. La deuxième concerne les méthodes in-situ tels que les méthodes optiques et les moniteurs à quartz piézo-électrique. La méthode de palpeur mécanique nécessite une marche dans le film déposé et le substrat, soit en masquant une partie du substrat soit en enlevant une partie de la couche après dépôt. La marche est déplacée en translation devant un palpeur qui amplifie sa dénivellation. La différence de déplacement vertical est convertie en signal électrique par un transducteur, puis amplifiée, la figure 4 montre la trace obtenue [**23**].

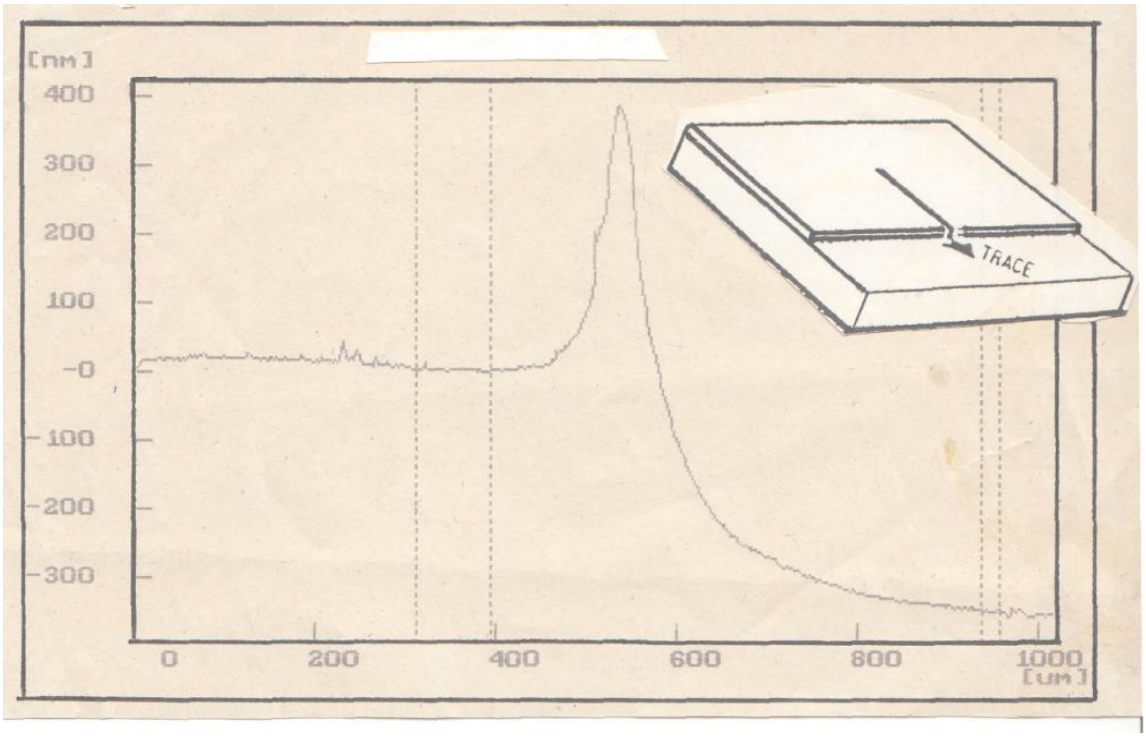


Figure 4: *la trace obtenue avec le talystep.*

On a utilisé la méthode de palpeur mécanique l'épaisseur moyen de cinq mesures et de l'ordre de 0.68µm.

B. Résultats expérimentaux

- Notre objectif dans ce chapitre après la préparation des échantillons sera l'étude des phénomènes observés après les traitements thermiques et d'identifier la composition chimique des composées obtenus.

- Pour obtenir les informations précédentes, plusieurs techniques expérimentales de caractérisation physico-chimiques ; structurales et micromécaniques sont fréquemment utilisées par exemple la diffraction des rayons x DRX ; le microscope électronique à balayage MEB ; le microanalyse x EDS ; la spectroscopie d'électron Auger AES et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS.

- L'analyse avec la diffraction des rayons x DRX restera pour longtemps, l'une des meilleures techniques d'identification des structures cristallographiques et les phases formées du à la simplicité de sa mise en œuvre par apport à l'utilisation de la diffraction des neutrons ou électrons.

- Les phases formées après la réaction entre les substrats et les couches minces déposées comme résultat des traitements thermiques sous vide ont été déterminé avec un diffractomètre de marque Philips muni d'une anticathode en cuivre

  $\lambda_{k\alpha}$ = 1.5406°Å, filtre en Ni sous une tension de 40kV et une intensité de 30mA.

B.1. Analyse des spectres DRX des substrats 42MnV7

1) Le spectre DRX des substrats 42MnV7 non revêtus

Le spectre de diffraction des rayon x des substrats 42MnV7 non revêtues avant traitements thermiques montre qu'ils sont constitués principalement de fer alpha confirmant la structure feritique de l'état de référence des substrats,(Figure 5) .

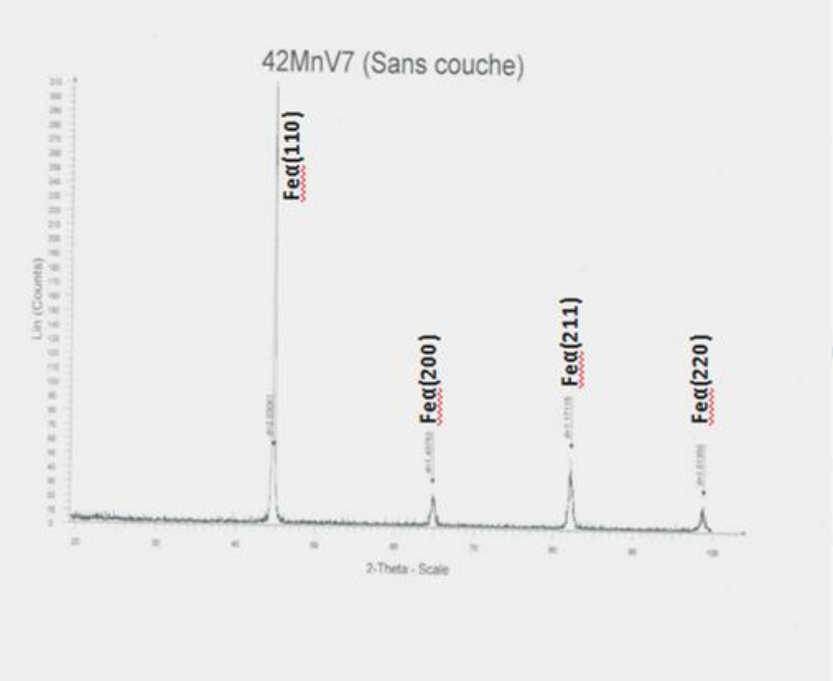


Figure 5: *Spectre de diffraction des rayons x pour les substrats 42MnV7 non recuits.*

2) Le spectre des échantillons 42MnV7/Ti non recuits

L'analyse des échantillons 42MnV7/Ti non recuit avec diffraction des rayons x montre que en plus des raies de fer alpha des substrats qu'ils apparaissent vue à la profondeur de pénétration importante des rayons x relativement au faible épaisseur des couches minces déposés, l'apparition des pics caractéristique de titane confirmant la pureté des revêtements préparés (Figure 6).

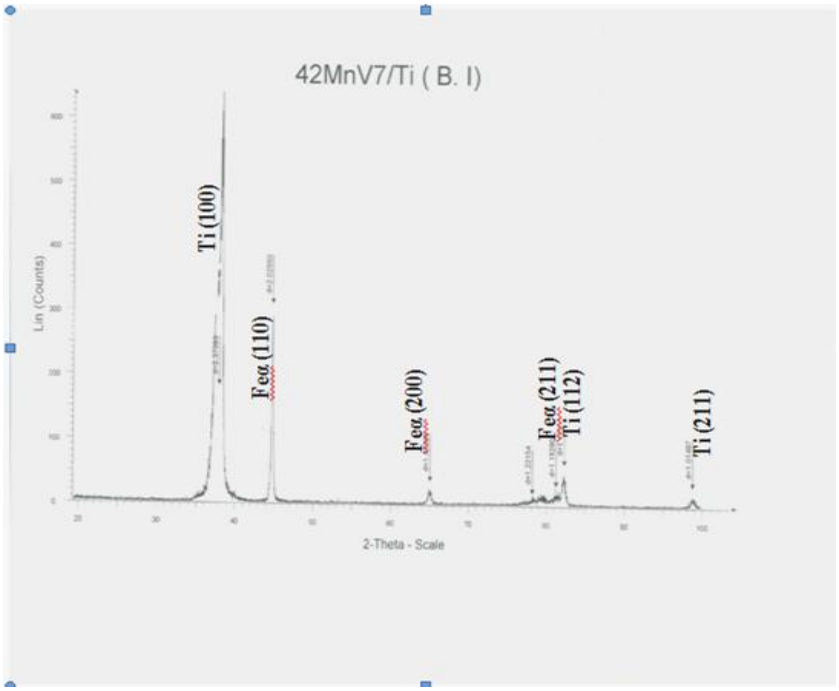


Figure 6: *Spectre de diffraction des rayons x des échantillons 42MnV7/Ti; non recuits.*

3) Le spectre des échantillons 42MnV7/Ti recuit à 400°C pendant 30 min

Le diffractogramme des rayons x des échantillons 42MnV7/Ti recuits à 400°C pendant 30 minutes montre la diminution de nombre de raies caractéristiques de titane du à la température de recuit conduisant à la réaction entre les couches minces et les substrats. La réaction résulte la formation des carbures de titane ; le spectre montre trois pics caractéristiques de TiC. Puisque le titane a une grande affinité à l'oxygène il s'oxyde facilement surtout à une température plus que la température ambiante en plus probablement le vide insufisant pendant le recuit à 400°C, on remarque l'apparition d'une série de pics d'oxyde de titane TiO_2, (Figure 7).

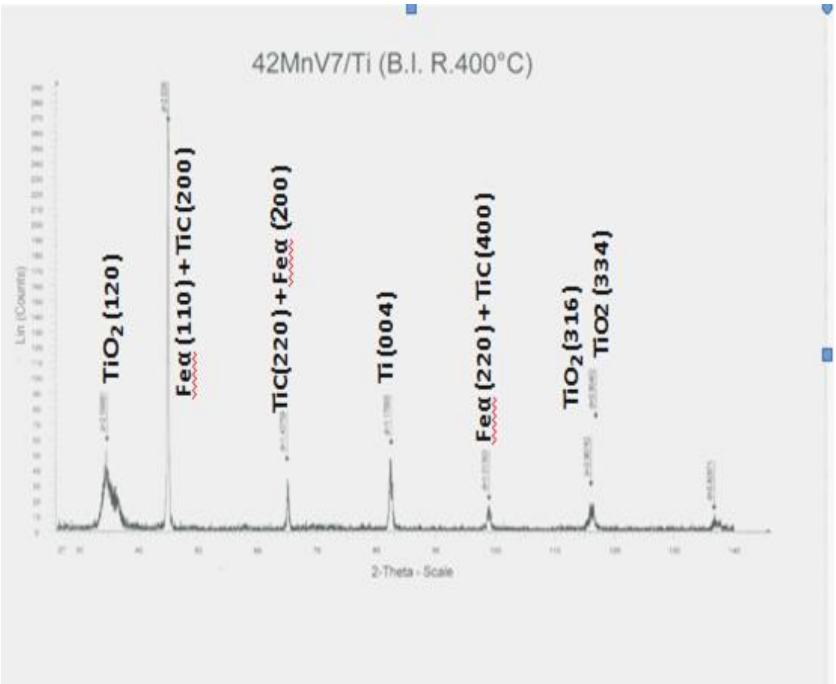


Figure 7: *Spectre de diffraction des rayons x des échantillons 42MnV7/Ti; recuits à 400°C pendant 30 min.*

4) Le spectre DRX des échantillons 42MnV7/Ti recuits à 700°C pendant 30 minutes

La réaction entre les couches minces déposées et les substrats, résulte l'inter diffusion des éléments des deux parties du système notamment la diffusion de carbone de substrat vers les couches minces déposées vue à la taille de l'élément par apport aux autres éléments. La mobilité des atomes augmente avec la température de recuit par conséquence l'augmentation des teneures des nouveaux composées formées ; Le spectre de diffraction des rayons x des échantillon 42MnV7 revêtues et recuits à 700°C pendant 30 minutes(Figure 8) montre l'apparition des nouveaux pic de TiC par apport aux échantillons traités à 400°C pendant 30 minutesOn note toujours l'apparition des pics de fer du à la profondeur de pénétration des rayons x et à la diffusion de cet élément vers les couches extérieures sous l'effet de la température de recuit et le temps de maintien (30 minutes). Le spectre montre aussi l'apparition des pics caractéristiques d'oxyde de titane et d'oxyde de fer Fe_2O_3.

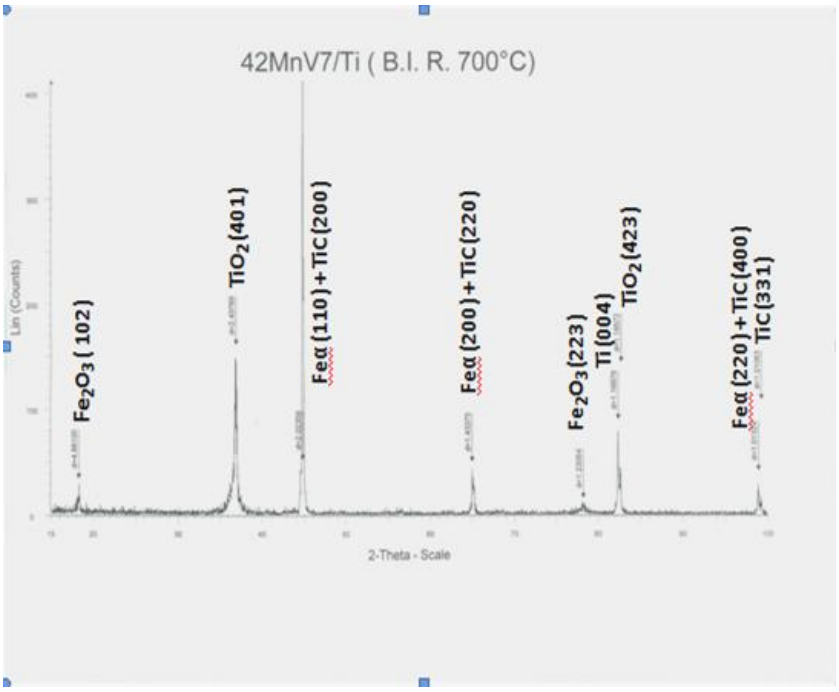


Figure 8: *Spectre de diffraction des rayons x des échantillons 42MnV7/Ti; recuits à 700°C pendant 30 min.*

B.2.Analyse avec microanalyse EDS

1) Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à 400°C pendant 30 minutes

Le spectre de la microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à 400°C pendant 30 minutes(Figure 9) montre les raies caractéristiques de fer, de carbone et des deux éléments d'adition le Mn et le Si ayant les plus importantes concentrations dans la composition chimique de la nuance utilisée parmi les autres éléments d'adition, 0.6-0.90 % en Manganèse et 0.15-0.35% en Silicium. Les concentrations données à partir le spectre après les calcules quantitatifs sont 1.68% at du Mn et 0.58% at du Si relativement aux autres éléments.

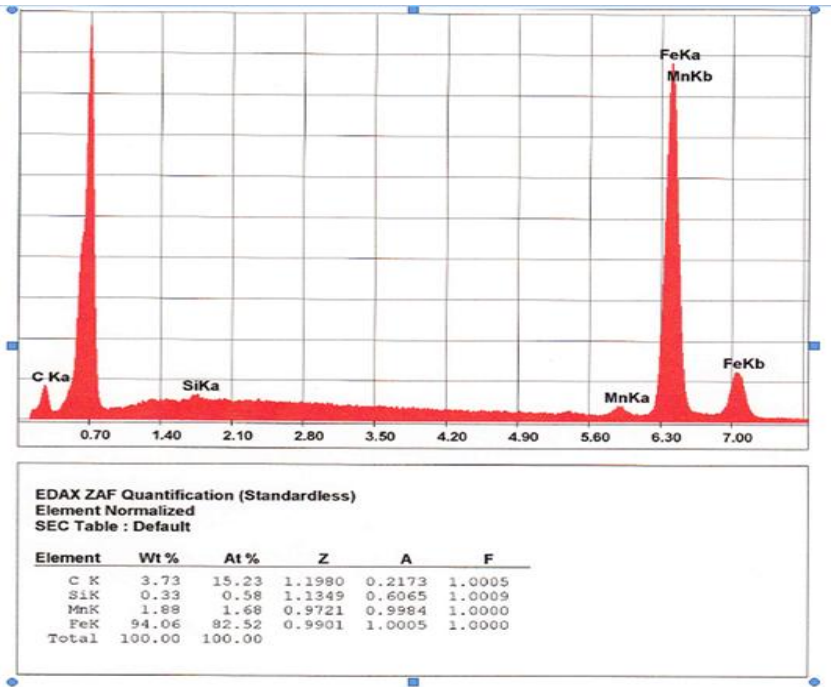


Figure 9: *Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à 400°C pendant 30* minutes.

2) Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à700°C pendant 30 minutes

Cependant dans le spectre de la microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à 700°C pendant 30 minutes(Figure 10) montre l'apparition de la raie caractéristique d'oxygène O kα avec 13.3 % at et avec des concentrations plus importantes de Mn et de Mn 5.45 % at et du Si 1.16% at du Si. Ces résultats montrent probablement la diffusion d'oxygène adsorbé dans les substrats vers les couches extérieures et confirment l'accumulation (diffusion) du Mn et de Si dans les couches extérieures sous l'effet des traitements thermiques.

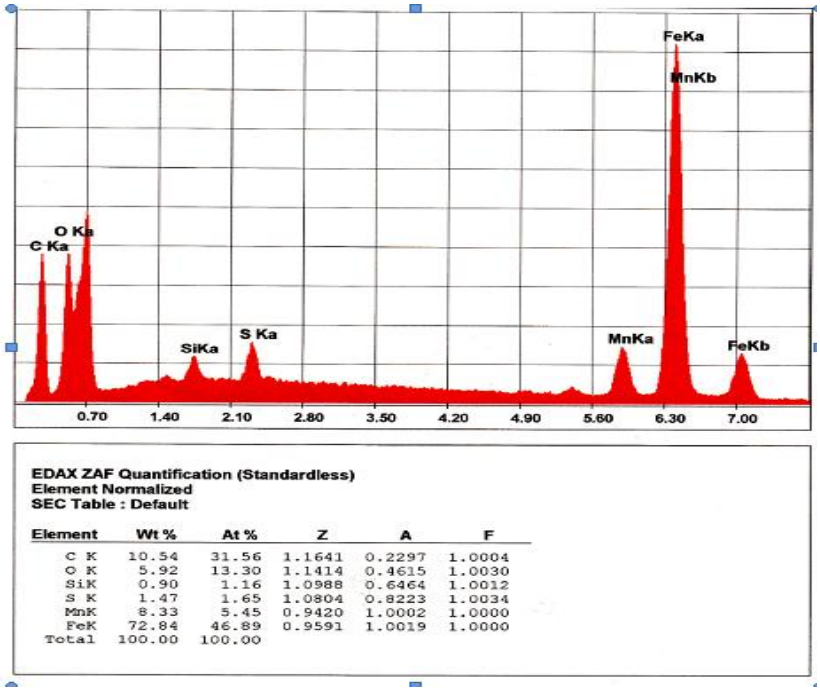


Figure 10: *Microanalyse des substrats 42MnV7 recuits à700°C pendant 30 minutes.*

3) Microanalyse des substrats 42MnV7/Ti recuits à 400°C pendant 30 minutes

Le spectre EDS des échantillons traités à 400°C pendant 30 minutes(Figure 11) illustre les raies caractéristiques du titane, du fer et du carbone. Les calcules quantitatifs des concentrations montrent la diminution de la concentration atomique du carbone (6.82 % at) para port au celle observée dans le cas des substrats non revêtues et traités dans la même température du recuit (15.23 % at) ceci est du à la réaction avec le titane et la formation de carbure de titane TiC comme montré dans l'analyse avec diffraction des rayons x, on remarque aussi l'absence des raies du Manganèse et du Silicium ceci est du à la présence de la couche mince et au profondeur de pénétration de faisceau électronique.

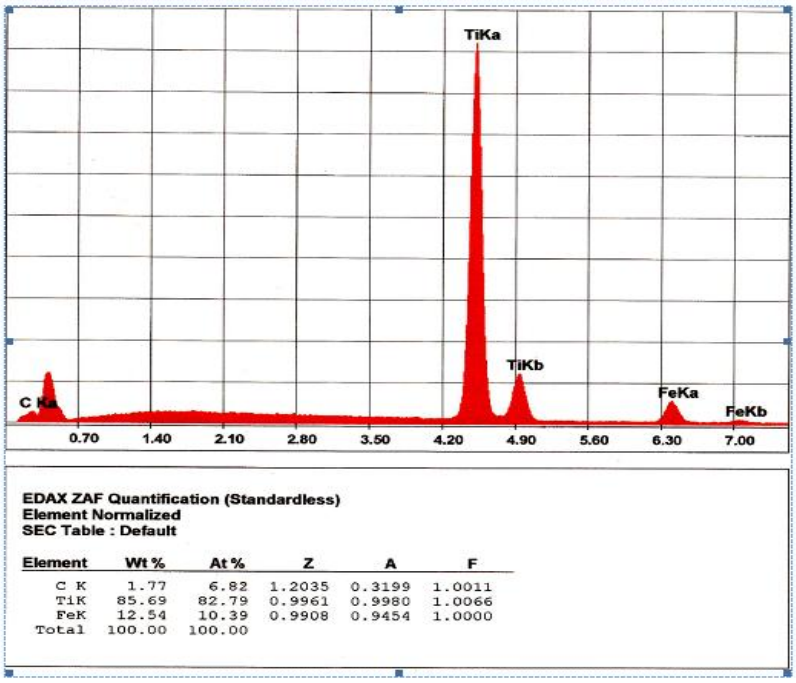


Figure 11: *Microanalyse des substrats 42MnV7/Ti ; recuits à 400°C pendant 30 minutes.*

C. Discussion des résultats

- On constate que la formation et la croissance de carbure de titane TiC est un résultat de la réaction entre les couches minces déposées et les substrats d'acier sous l'effet des traitements thermiques. Dans les spectres de diffraction des rayons x le nombre de raies de TiC augmente au fur et au mesure que la température de recuit augmente ceci est dû à l'augmentation de flux de l'interdiffusion entre les deux partie des échantillons substrat-couche mince, notamment la diffusion de carbone de substrats vers les couches minces.

- La diffusion du carbone vers les couches déposées est favorisée par l'effet de taille, le carbone ayant le plus petit rayon atomique parmi les autres éléments titane, fer, oxygène. Les paramètres de diffusion données dans le tableau 4.3 montre que l'énergie d'activation de diffusion de carbone dans le titane dans l'intervalle de température 600 à 800°C égale à 30,5 kcal/mol est à peu prés deux fois mois importante que l'énergie d'activation de diffusion de titane dans le fer et dans un intervalle de température plus élevée 1075 à 1225°C égale à 60 kcal/mol.

Tableau 7: *Paramètres de diffusion*

E'lément Diffusant	Énergie d'activation (kcal/mol)	Intervalle de Températures (°C)	Références
Dans le titane			
14C	30.5	600-800	[**30**]
55Fe	45.00	900-1300	[**31**]
Dans le fer			
14C	19.2 32.4	350-850 950-1060	[**30**] [**30**]
Ti	60.00	1075-1225	[**32**]

- La croissance de la phase TiC se fait par consommation de la couche de titane, qui se traduit par la diminution dans le nombre et l'intensité de pics correspondants, par contre on note l'augmentation d'intensité et de nombre des pics de TiC.

- Puisque les analyses de diffraction des rayons x ne sont pas effectué avec le système rasante on remarque l'apparition toujours des pics de substrat du à l'épaisseur relativement faible de la couche de titane par rapport à la profondeur de pénétration du rayonnement x d'analyse et aussi à la diffusion du fer vers les couches superficielles notamment pour les échantillons traités à hautes températures.

- La formation des oxydes de fer Fe_2O_3 et de titane (TiO_2) est du probablement à la présence d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation cathodique et dans le tube en quartz dans lequel on a effectué nos recuits, ou sous l'effet d'accumulation d'oxygène sur les substrats durant leur stockage avant le dépôt de la couche mince, puis celui-ci se diffuse facilement lors des traitements thermiques vers les couches superficielles des échantillons et réagit donc avec le titane et le fer diffusé , en donnant naissance à des couches d'oxydes de titane TiO_2 et d'oxyde de fer Fe_2O_3.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons préparé des substrats en acier comme des éléments de base dans le but d'améliorer l'état de la surface. La préparation contient plusieurs travaux lié l'un de l'autre et adaptés pour la déposition des couches minces. Des couches minces de titane ont été déposées par la méthode de pulvérisation cathodique. Pour améliorer l'adhérence des couches minces, les substrats ont subi un nettoyage ionique juste avant la déposition. Les échantillons sont ensuite recuits entre 400 et 1000°C sous vide, pendant 30 minutes.

Pour caractériser les échantillons, plusieurs techniques sont généralement utilisées tel que la diffraction des rayons X, microanalyse X, spectroscopie d'électron Auger et microscope électronique à balayage, dans notre étude nous avons concentré sur la diffraction des rayons x (DRX).

Les traitements thermiques des échantillons sous vide résultent la réaction entre les couches minces déposées et les substrats, les spectres de la diffraction des rayons X (DRX) montrent la formation et la croissance des carbures de titane (TiC) qui améliorent les propriétés superficielles des échantillons.

Les analyses de diffraction des rayons x ne sont pas effectué avec le système rasante on remarque l'apparition toujours des pics de substrat du à l'épaisseur relativement faible de la couche de titane par rapport à la profondeur de pénétration du rayonnement x d'analyse et aussi à la diffusion du fer vers les couches superficielles notamment pour les échantillons traités à hautes températures.

Dans les températures de recuits élevées les résultats montrent la formation des oxydes de titane et de fer (TiO_2 et Fe_2O_3) qui affectent la qualité des couches minces obtenues. L'analyse avec la microanalyse X (EDS) montre que le carbone des substrats diffuse vers les couches de titane d'une façon plus intense que la diffusion de titane vers les substrats, ces observations sont discuté sur la base des considérations physique et thermodynamique.

Références bibliographiques

[1] J.Barralis, G. Maeder et J.-P. Trotigman ; "Précis Métallurgie Ed.

Nathan, 9 Rue Méchain, 75014 Paris, (1997).

[2] A. Richardt et A. M. Durand; "Le vide, Les couches minces, Les couches Dures" ; Ed. In Fine Paris, (1994)

[3] N. Attaf ; Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, Algérie ; Septembre 2003.

[4] Y. Benzahi ; Mémoire de magister ; Université de Ouargla ; Juin 2003.

[5] L. Benmabrouk ; Mémoire de magister ; Université de Ouargla ; Mai 2003.

[6] S. Aida ; Thèse de doctorat ; Université de Constantine ; (1994).

[7] Gérad Béranger, Gury Henry, Germain Surs, Le livre De L'acier, Ed. Technique et documentation. Lavoisier, Paris, 1994, p04

[8] N, Meftah " Etude Structurale et Mécanique de Revêtements de titane déposées Sur un Acier à Outils: influence de Prétraitement de Surfaces des Substrats- thèse de magister, Univ. D'OUARGLA.2003.

[9] C.HARKATI, L.Chekour. R.Halimi, Analysis of mechanical properties of chromium films deposited by PVD on steel substrates, Units of research of material physics and applications, Constantine, 1998, p.04.

[10] René Castra, Aciers ordinaires et spéciaux, Technique de L'ingénieur, M300, (1956), p.04.

[11] Gury Murry, Traitements thermiques dans la masse des aciers de construction, Techniques de l'ingénieur, M1125, 1981, p.03.

[12] IBid, p.4.

[13] Jean Barralis, Gérard Maeder, Métallurgie: Elaboration, structure – propriété, normalisation, Ed, NATHAN, Paris, 1997, p72.

[14] René Purnet, Dominique Bourdine, Danielle Prévoteaux, Structure de la matière chimie inorganique, Ed. Dunod, Paris, 1996, p.173.

[15] Guy Murry, Traitements thermiques dans la masse des aciers de construction, Techniques de l'ingénieur, M1126, 1981, p.03.

[16] Nourredine Bouaouadja, Matériaux Tome:1 Matériaux Métalliques, OPU, 1992, p.210.

[17] Guy Murry, Traitements thermiques dans la masse des aciers de construction, Techniques de l'ingénieur, M1127, 1981, p02.

[18] R.Gheriani et R.Halimi,Contribution a l'étude de carbures de chrome formes par recuit conventionnel de couches minces de chrome sur substrat en acier(100C6),Revuesciencesettechnologie,Universitéde Mentouri,Constantine,1997,p.19.

[19] R.Halimi, Y.Hadjar, A.Benseggane, Y.Benarioua et S.Bouzid, Elaboration de revêtements de carbures et étude de leurs propriétés structurales et mécaniques, Revue sciences et technologie, Université de Mentouri, Constantine, 2000, p.44.

[20] A. MUNSTER and Ruppoert, Z. Elektrochen. 57, 564 (1953).

[21] G.persson, Met. Prog. 97,98 (1970).

[22] P. O. S mell, Jern kontorets, Amn.154, 564 (1953).

[23] R. GHERIANI " influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400-1000 °C) sur des films de Ti et de Cr , dépose sur des substrats en aciers- thèse de doctorat, Université d'Ouargla. Juin 2005

[24] HALIMI (R.), CHEKOUR (L.), HADJAR (Y.), HARKATI (C.). "Etude des revêtements de substrats en acier, par des films minces de métaux réfractaires (Ta, Ti, Cr). –Revue de science et thechnologie, université de Constantine, 1994.

[25] L. Mohammedi " Elaboration et caractérisation de revêtements de titane sur des substrats d'acier- thèse de magister, Univ. D'Ouargla. Juin 2003.

[26] J. P. Eberhart, Méthodes physiques d“étude des minéraux et des matériaux solides, Doin, Editeurs,1976.

[27] Z, GHEMOUDA " Effet plasmas des ions d'argon (Ar^+) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier : analyse par le rayonnement x" – thèse de magister , UNIV. D'OUARGLA.2009.

[28] Jean – Jacques Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Ed.Dunod, Paris, 2000,

[29] Lounis CHEKOUR ; " Eléments de diffraction des rayons x" polycopie 4 ème D.E.S physique; Université de Constantine.

[30] The M-L.E.Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York (1971).

[31] E.K.Storms, the Refractory Carbides Academic Press, New York (1967).

[32] M.Ohring, the Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego 547 (1992).